

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung DE 101 50 735.6 über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 50 735.6

Anmeldetag: 13. Oktober 2001

Anmelder/Inhaber: Beiersdorf AG, 20245 Hamburg/DE

Bezeichnung: Wirkstoffkombination zur Verhinderung unerwünschter
Hauptpigmentierung

IPC: A 61 K 7/42, A 61 K 7/48

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der Teile der am 13. Oktober 2001 eingereichten Unterlagen dieser Patentanmeldung unabhängig von gegebenenfalls durch das Kopierverfahren bedingten Farbabweichungen.

München, den 15. Januar 2008
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag



Letang

Beiersdorf Aktiengesellschaft

Hamburg

Wirkstoffkombination zur Verhinderung unerwünschter Hautpigmentierung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung an sich bekannter Wirkstoffe zur kosmetischen und topischen dermatologischen Hautaufhellung oder zur Verhinderung der Hautbräunung, insbesondere der durch UV-Strahlung hervorgerufenen Hautbräunung sowie zur Aufhellung der natürlichen Haarfarbe.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung kosmetische und dermatologische Zubereitungen zur Prophylaxe und Behandlung kosmetischer oder dermatologischer Hautveränderungen wie z.B. der unerwünschten Pigmentierung, beispielsweise lokale Hyper- und Fehlpigmentierungen (beispielsweise Leberflecken, Sommersprossen), der Inhibierung der natürlichen Pigmentierung, aber auch zur rein kosmetischen Aufhellung größerer, dem individuellen Hauttyp an sich durchaus angemessen pigmentierter Hautflächen.

Für die Pigmentierung der Haut verantwortlich sind die Melanozyten, welche in der untersten Schicht der Epidermis, dem Stratum basale, neben den Basalzellen als - je nach Hauttyp entweder vereinzelt oder aber mehr oder weniger gehäuft auftretende pigmentbildende Zellen vorzufinden sind. Melanozyten enthalten als charakteristische Zellorganellen Melanosomen, in denen das Melanin gebildet wird. Unter anderem bei Anregung durch UV-Strahlung wird verstärkt Melanin gebildet. Dieses wird über die lebenden Schichten der Epidermis (Keratinozyten) letztlich in die Hornschicht (Corneozyten) transportiert und ruft eine mehr oder weniger ausgeprägte bräunliche bis braun-schwarze Hautfarbe hervor. Melanin wird als Endstufe eines oxidativen Prozesses gebildet, in welchem Tyrosin unter Mitwirkung der Enzyms Tyrosinase über mehrere Zwischenstufen zu den braun bis braun-schwarzen Eumelaninen (DHICA- und DHI-Melanin) bzw. unter Beteiligung von

schwefelhaltigen Verbindungen zum rötlichen Phäomelanin umgewandelt. DHICA- und DHI-Melanin entstehen über die gemeinsamen Zwischenstufen Dopachinon und Dopachrom. Letzteres wird, teilweise unter Beteiligung weiterer Enzyme, entweder in Indol-5,6-Chinon-Carbonsäure oder in Indol-5,6-Chinon umgesetzt, woraus die beiden genannten Eumelanine entstehen. Die Entstehung von Phäomelanin läuft unter anderem über die Zwischenprodukte Dopachinon und Cysteinyl-dopa.

Ähnlich wie bei der Pigmentierung der Haut sind für die Haarfarbe (Pigmentierung der Haare) auch Melanin-produzierende Melanozyten verantwortlich. Die Menge und Zusammensetzung des Melanins in den Haaren bestimmt die natürliche Haarfarbe, die genetisch festgelegt ist.

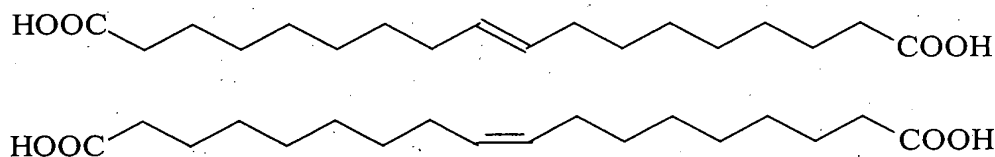
Probleme mit Hyperpigmentierung der Haut haben vielfältige Ursachen bzw. sind Begleiterscheinungen vieler biologischer Vorgänge, z.B. UV-Strahlung (z.B. Sommersprossen, *Ephelides*), genetische Disposition, Fehlpigmentierung der Haut bei der Wundheilung bzw. -vernarbung oder der Hautalterung (z.B. *Lentiginos seniles*).

Es sind Wirkstoffe und Zubereitungen bekannt, welche der Hautpigmentierung entgegenwirken. Im praktischen Gebrauch sind im wesentlichen Präparate auf der Grundlage von Hydrochinon, welche aber einesteils erst nach mehrwöchiger Anwendung ihre Wirkung zeigen, deren übertrieben lange Anwendung andererseits aus toxikologischen Gründen bedenklich ist. Auch die Inhibierung der Tyrosinase mit Substanzen wie Kojisäure, Ascorbinsäure und Azelainsäure sowie deren Derivaten ist geläufig, hat aber kosmetische und dermatologische Nachteile.

Zur Aufhellung der Haarfarbe werden meist stark prooxidative Verfahren angewandt, die das Haar stark schädigen können. Bekannt ist hier vor allem die Blondierung von Haaren mit Wasserstoffperoxid.

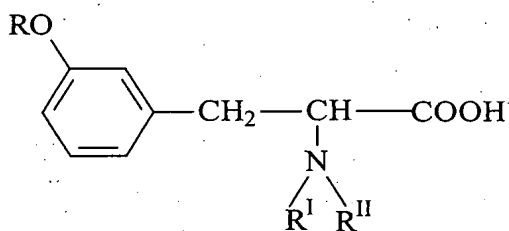
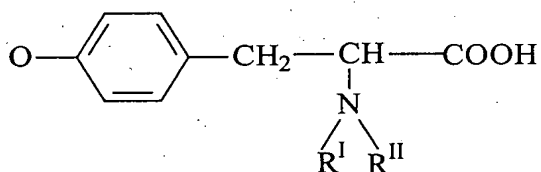
Diesem Übelstand abzuweichen, war Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure (Dioic acid, CAS-Nummer 20701-68-2; vorläufige INCI-Bezeichnung Octadecendioic acid) ist ein Stoffwechselprodukt von Hefezellen des *Candida* Stammes. Sie ist durch folgende Struktur gekennzeichnet:



Als Ausgangssubstanz dient eine Fettsäure rein pflanzlichen Ursprungs. Diese wird in die Hydroxy- Fettsäure umgesetzt, die dann zum Fettsäurealdehyd und letztendlich zur Dicarboxysäure oxidiert wird. Die Hefezellen stammen aus selektierten Mutanten-Stämme. Das Handelsprodukt hat eine Reinheit von 95%. 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure liegt dabei als Gemisch des cis- und trans-Isomeren vor, wobei das cis-Isomere mengenmäßig überwiegt. Ölsäure kann in dem Produkt ungefähr in einer Konzentration von 3% mitenthalten sein.

3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure oder 3-[3-Hydroxyphenylsulfat-ester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) oder entsprechende Sulfonsäureester oder Phosphatester oder ihre Derivate sowie ihre pflanzlichen und tierischen Extrakte und ihre Ester leiten sich vom Grundkörper Tyrosin ab und sind durch folgende Strukturen gekennzeichnet:



oder

Hierbei ist R ein Sulfat, Phosphat oder Sulfonat oder ein Derivat davon, R' und R'' sind jeweils ein Wasserstoff oder eine Alkylgruppe.

Die Herstellung des 3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure oder 3-[3-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) oder entsprechende Sulfonsäureester oder Phosphatester oder ihre Derivate sowie ihre pflanzlichen und tierischen Extrakte wird in der Fachliteratur beschrieben.

Die DE 19720339 beschreibt die Verwendung von 3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure oder 3-[3-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) oder deren Derivaten als Wirkstoff in Zubereitungen zur Hautaufhellung.

Über die vorteilhafte, synergistische Wirkung der Kombination von 3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure oder 3-[3-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure mit 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure wird hingegen in den genannten Druckschriften nichts offenbart.

Es war daher überraschend und für den Fachmann nicht vorherzusehen, daß kosmetische oder dermatologische Zubereitungen enthaltend Wirkstoffkombinationen gewählt aus der Gruppe 3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure oder 3-[3-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) oder entsprechender Sulfonsäureester oder Phosphatester oder ihrer Derivate sowie pflanzliche und/oder tierische Extrakte diese Stoffe enthaltend in Kombination mit 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen. Dabei ist es bevorzugt, wenn L-3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure oder L-3-[3-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) oder entsprechende Sulfonsäureester oder Phosphatester oder ihre Derivate sowie pflanzliche und/oder tierische Extrakte diese Stoffe enthaltend und 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure in einem wirksamen Gehalt in den Zubereitungen vorliegen. Besonders bevorzugt ist es, wenn L-3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) verwendet wird. Dabei ist es ganz besonders bevorzugt, wenn der Gehalt an Hydroxyphenylsulfatester-2-Aminopropionsäure oder entsprechender Sulfonsäureester oder Phosphatester oder ihre Derivate 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen beträgt und 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure in einer Gesamtkonzentration 0,001 - 10 Gew.-%, bevorzugt 0,005 - 8 Gew.-%, insbesondere 0,05 - 5 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, vorliegen.

Solche Zubereitungen lassen sich vorteilhaft gegen unerwünschte Pigmentierung der Haut oder zur Behandlung von Altersflecken verwenden. Ferner wird durch die genannte Wirkstoffkombination die unerwünschte Pigmentierung der Haare vermindert und so eine Aufhellung der Haare herbeigeführt.

Vorteilhaft ist es, 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure auch in Form eines ihrer Enantiomere zu verwenden

3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure oder 3-[3-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) in Kombination mit 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure, kollektiv auch „erfindungsgemäße Wirkstoffkombination“ oder „erfindungsgemäßer Wirkstoff“ bezeichnet, hat sich als hervorragend wirksam gegen unerwünschte Pigmentierung, insbesondere lokale Hyperpigmentierung sowie gegen die durch UV-Strahlung hervorgerufene Hautbräunung, und zwar sowohl präventiv als auch im Sinne einer Behandlung, erwiesen. Es ist aber auch erfindungsgemäß äußerst vorteilhaft, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff bzw. kosmetische oder topische dermatologische Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäß verwendetem Wirkstoff zur kosmetischen oder dermatologischen Behandlung unerwünschter Hautpigmentierung, also beispielsweise inhomogene Pigmentierung der Altershaut, *Lentigines seniles* oder postinflammatorische Hyperpigmentierung zu verwenden.

Die Prophylaxe bzw. die kosmetische oder dermatologische Behandlung mit dem erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff bzw. mit den kosmetischen oder topischen dermatologischen Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäß verwendetem Wirkstoff erfolgt in der üblichen Weise, und zwar dergestalt, daß die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination bzw. die kosmetischen oder topischen dermatologischen Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäß verwendetem Wirkstoff auf die betroffenen Hautstellen aufgetragen wird. Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination die der Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben erfüllt. Die Wirkstoffkombinationen gemäß der Erfindung wirken in all diesen Verwendungen synergistisch in bezug auf die einzelnen Komponenten.

Insbesondere bevorzugt ist das L-3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure oder L-3-[3-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) als Bestandteil der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination.

Wenn möglicherweise in der Fachliteratur nicht für alle denkbaren, im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhaft zu verwendenden 3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure oder 3-[3-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) oder entsprechende Sulfonsäureester oder Phosphatester oder ihre Derivate ein konkreter Syntheseweg beschrieben sein möchte, so weiß der Fachmann doch, wie er anhand der Angaben in jenen Schriften und im übrigen auch aufgrund seines allgemeinen Fachwissens zu den gewünschten Individuen gelangen kann, beispielsweise, indem er in dem betreffenden Syntheseschritt das konkret offenbarte Tyrosin als Ausgangsstoff gegen ein möglicherweise nicht konkret offenbarte Tyrosin als Ausgangsstoff austauscht und ansonsten analog verfährt.

Vorteilhaft kann die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination eingearbeitet werden in übliche kosmetische und dermatologische Zubereitungen, welche in verschiedenen Formen vorliegen können. So können sie z.B. eine Lösung, eine Emulsion vom Typ Wasser-in-Öl (W/O) oder vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), oder eine multiple Emulsionen, beispielsweise vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W) oder Öl-in-Wasser-in-Öl (O/W/O), eine Hydrodispersion oder Lipodispersion, ein Gel, einen festen Stift, ein transdermales therapeutisches System oder auch ein Aerosol darstellen.

Erfindungsgemäße Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung, z.B. in Form einer Crème, einer Lotion, einer kosmetischen Milch sind vorteilhaft und enthalten z.B. Fette, Öle, Wachse und/oder andere Fettkörper, sowie Wasser und einen oder mehrere Emulgatoren, wie sie üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet werden.

Es ist auch möglich und vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff in wässrige Systeme bzw. Tensidzubereitungen zur Reinigung und Pflege der Haut und der Haare einzufügen. Dies umfasst sowohl Duschgels, Shampoos aber auch Conditioner, Haarpflegekuren, Haarspülungen, Haartonics, Sprays etc.

Es ist dem Fachmanne natürlich bekannt, daß anspruchsvolle kosmetische Zusammensetzungen zumeist nicht ohne die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe denkbar sind. Darunter zählen beispielsweise Konsistenzgeber, Füllstoffe, Parfum, Farbstoffe, Emulgatoren, zusätzliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Proteine, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Konservierungsstoffe.

Insektenrepellentien, Alkohol, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch oder keratolytisch wirksame Substanzen usw.

Ebenso ist es von Vorteil, den Wirkstoff 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure in Form von molekularen Addukten an Cyclodextrine zu verwenden. Man nimmt an, daß die Cyclodextringerüste dabei als Wirtsmolekül und 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure als Gastmolekül fungieren. Zur Herstellung werden Cyclodextrine in Wasser gelöst und 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure hinzugegeben. Das molekulare Addukt fällt sodann als Festkörper aus und kann den üblichen Reinigungs- und Aufbereitungsschritten unterworfen werden. Es ist bekannt, daß Cyclodextrin-Gast-Komplexe in einem entsprechenden Lösungsmittel (z.B. Wasser) in einem Gleichgewicht stehen zwischen dem konkreten Gast-Cyclodextrin Komplex und der dissoziierten Form, wobei Cyclodextrin und Gast zu einem gewissen Anteil separiert sein können. Solche Gleichgewichtssysteme sind ebenfalls vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Mutatis mutandis gelten entsprechende Anforderungen an die Formulierung medizinischer Zubereitungen.

Medizinische topische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

Es ist dabei ebenfalls von Vorteil, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff als Zusatzstoff zu Zubereitungen zu geben, die bereits andere Wirkstoffe für andere Zwecke enthalten.

Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcrème, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcrème, Tages- oder Nachtcrème usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

Es ist auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, kosmetische und dermatologische Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlichlicher Zweck nicht der Schutz vor

Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an weiteren UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden z. B. in Tagescrèmes oder Makeup-Produkten gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet. Auch stellen UV-Schutzsubstanzen, ebenso wie Antioxidantien und, gewünschtenfalls, Konservierungsstoffe, einen wirksamen Schutz der Zubereitungen selbst gegen Verderb dar. Günstig sind ferner kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen.

Dementsprechend enthalten die Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise mindestens eine weitere UV-A-, UV-B- und/oder Breitbandfiltersubstanz. Die Formulierungen können, obgleich nicht notwendig, gegebenenfalls auch ein oder mehrere organische und/oder anorganische Pigmente als UV-Filtersubstanzen enthalten, welche in der Wasser- und/oder der Ölphase vorliegen können.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können ferner vorteilhaft auch in Form von sogenannten ölfreien kosmetischen oder dermatologischen Emulsionen vorliegen, welche eine Wasserphase und mindestens eine bei Raumtemperatur flüssige UV-Filtersubstanz als weitere Phase enthalten.

Besonders vorteilhafte bei Raumtemperatur flüssige UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Homomenthylsalicylat (INCI: Homosalate), 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (INCI: Octocrylene), 2-Ethylhexyl-2-hydroxybenzoat (2-Ethylhexylsalicylat, Octylsalicylat, INCI: Octyl Salicylate) und Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester (2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat, INCI: Octyl Methoxycinnamate) und 4-Methoxyzimtsäureisopentylester (Isopentyl-4-methoxycinnamat, INCI: Isoamyl p-Methoxycinnamate).

Bevorzugte anorganische Pigmente sind Metalloxide und/oder andere in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Metallverbindungen, insbesondere Oxide des Titans (TiO_2), Zinks (ZnO), Eisens (z. B. Fe_2O_3), Zirkoniums (ZrO_2), Siliciums (SiO_2), Mangans (z. B. MnO), Aluminiums (Al_2O_3), Cers (z. B. Ce_2O_3), Mischoxide der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden sowie das Sulfat des Bariums (BaSO_4).

Die Pigmente können vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung auch in Form kommerziell erhältlicher ölig oder wässriger Vordispersionen zur Anwendung kommen. Diesen Vordispersionen können vorteilhaft Dispergierhilfsmittel und/oder Solubilisationsvermittler zugesetzt sein.

Die Pigmente können erfindungsgemäß vorteilhaft oberflächlich behandelt („gecoatet“) sein, wobei beispielsweise ein hydrophiler, amphiphiler oder hydrophober Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen und/oder hydrophoben anorganischen und/oder organischen Schicht versehen werden. Die verschiedenen Oberflächenbeschichtungen können im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Wasser enthalten.

Anorganische Oberflächenbeschichtungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können bestehen aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$, bzw. Aluminiumoxid-hydrat (auch: Alumina, CAS-Nr.: 1333-84-2), Natriumhexametaphosphat (NaPO_3)₆, Natriummetaphosphat (NaPO_3)_n, Siliciumdioxid (SiO_2) (auch: Silica, CAS-Nr.: 7631-86-9), oder Eisenoxid (Fe_2O_3). Diese anorganischen Oberflächenbeschichtungen können allein, in Kombination und/oder in Kombination mit organischen Beschichtungsmaterialien vorkommen.

Organische Oberflächenbeschichtungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können bestehen aus pflanzlichem oder tierischem Aluminiumstearat, pflanzlicher oder tierischer Stearinsäure, Laurinsäure, Dimethylpolysiloxan (auch: Dimethicone), Methylpolysiloxan (Methicone), Simethicone (einem Gemisch aus Dimethylpolysiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 350 Dimethylsiloxan-Einheiten und Silicagel) oder Alginsäure. Diese organischen Oberflächenbeschichtungen können allein, in Kombination und/oder in Kombination mit anorganischen Beschichtungsmaterialien vorkommen.

Erfindungsgemäß geeignete Zinkoxidpartikel und Vordispersionen von Zinkoxidpartikeln sind unter folgenden Handelsbezeichnungen bei den aufgeführten Firmen erhältlich:

Handelsname	Coating	Hersteller
Z- Cote HP1	2% Dimethicone	BASF
Z- Cote	/	BASF
ZnO NDM	5% Dimethicone	H&R

Geeignete Titandioxidpartikel und Vordispersionen von Titandioxidpartikeln sind unter folgenden Handelsbezeichnungen bei den aufgeführten Firmen erhältlich:

Handelsname	Coating	Hersteller
MT-100TV	Aluminiumhydroxid / Stearinsäure	Tayca Corporation
MT-100Z	Aluminiumhydroxid / Stearinsäure	Tayca Corporation
Eusolex T-2000	Alumina / Simethicone	Merck KgaA
Titandioxid T805 (Uvinul TiO ₂)	Octyltrimethylsilan	Degussa

Vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dibenzoylmethanderivate, insbesondere das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (CAS-Nr. 70356-09-1), welches von Givaudan unter der Marke Parsol® 1789 und von Merck unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 verkauft wird.

Vorteilhafte weitere UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sulfonierte, wasserlösliche UV-Filter, wie z. B.:

- Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazol)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazol)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz mit der INCI-Bezeichnung Bisimidazylate (CAS-Nr.: 180898-37-7), welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Neo Heliopan AP bei Haarmann & Reimer erhältlich ist;
- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz sowie die Sulfonsäure selbst mit der INCI Bezeichnung Phenylbenzimidazole Sulfonsäure (CAS.-Nr. 27503-81-7), welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Eusolex 232 bei Merck oder unter Neo Heliopan Hydro bei Haarmann & Reimer erhältlich ist;
- 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol (auch: 3,3'-(1,4-Phenylendimethylene)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethan Sulfonsäure) und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird. Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) hat die INCI-Bezeichnung Terephtali-

dene Dicumyl Sulfonsäure (CAS.-Nr.: 90457-82-2) und ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Mexoryl SX von der Fa. Chimex erhältlich;

- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencumyls, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-benzylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-benzylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

Vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner sogenannte Breitbandfilter, d.h. Filtersubstanzen, die sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlung absorbieren.

Vorteilhafte Breitbandfilter oder UV-B-Filtersubstanzen sind beispielsweise Triazinderivate, wie z. B.

- 2,4-Bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (INCI: Aniso Triazin), welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® S bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist;
- Diethylhexylbutylamidotriazin (INCI: Diethylhexylbutamidotriazine), welches unter der Handelsbezeichnung UVASORB HEB bei Sigma 3V erhältlich ist;
- 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester), auch: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin (INCI: Ethylhexyl Triazine), welches von der BASF Aktiengesellschaft unter der Warenbezeichnung UVINUL® T 150 vertrieben wird.

Ein vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® M bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist.

Vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol (CAS.-Nr.: 155633-54-8) mit der INCI-Bezeichnung Drometrizole Trisiloxane, welches unter der Handelsbezeichnung Mexoryl® XL bei der Fa. Chimex erhältlich ist.

Die weiteren UV-Filtersubstanzen können öllöslich oder wasserlöslich sein.

Vorteilhafte öllösliche UV-B- und/oder Breitband-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoessäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoessäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon
- sowie an Polymere gebundene UV-Filter.
- 3-(4-(2,2-bis Ethoxycarbonylvinyl)-phenoxy)propenyl)-methoxysiloxan/Dimethylsiloxan – Copolymer welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Parsol® SLX bei Hoffmann La Roche erhältlich ist.

Vorteilhafte wasserlösliche Filtersubstanzen sind z. B.:

Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencampfers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

Eine weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Lichtschutzfiltersubstanz ist das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung Uvinul® N 539 erhältlich ist.

Besonders vorteilhafte Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, die sich durch einen hohen bzw. sehr hohen UV-A- und/oder UV-B-Schutz auszeichnen, enthalten neben der oder den erfindungsgemäßen Filtersubstanz(en) bevorzugt ferner weitere UV-A- und/oder Breitbandfilter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate [beispielsweise das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan], Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure und/oder ihre Salze, das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und/oder dessen Salze und/oder das 2,4-Bis-[[4-(2-Ethylhexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, jeweils einzeln oder in beliebigen Kombinationen miteinander.

Die Liste der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen die Substanzen, die UV-Strahlung im UV-A- und/oder UV-B-Bereich absorbieren, in einer Gesamtmenge von z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis

15,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Wirk-, Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Antioxidationsmittel, Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Es ist ebenfalls vorteilhaft, den Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung übliche Antioxidantien zuzufügen. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Retinoide wie zum Beispiel Retinol, Retinal und/oder Retinoësäure und die jeweiligen Ester, Derivate der Liponsäure (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Di-laurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren

Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, -2-Aminopropionsäurediessigsäure, Flavonoide, Polyphenole, Catechine, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), sowie Koniferylbenzoat des Benzoëharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern die kosmetische oder dermatologische Zubereitung im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Lösung oder Emulsion oder Dispersion darstellt, können als Lösungsmittel verwendet werden:

- Wasser oder wäßrige Lösungen
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-

monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte.

Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel verwendet. Bei alkoholischen Lösungsmitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Erfindungsgemäß verwendete Gele enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser bzw. ein vorstehend genanntes Öl in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wässrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.

Feste Stifte enthalten z.B. natürliche oder synthetische Wachse, Fettalkohole oder Fettsäureester. Bevorzugt werden Lippenpflegestifte sowie Stiftformulierungen zur Körperdesodorierung verwendet.

Übliche Grundstoffe, welche für die Verwendung als kosmetische Stifte im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind flüssige Öle (z.B. Paraffinöle, Ricinusöl, Isopropylmyristat), halbfeste Bestandteile (z.B. Vaseline, Lanolin), feste Bestandteile (z.B. Bienenwachs, Ceresin und Mikrokristalline Wachse, bzw.

Ozokerit) sowie hochschmelzende Wachse (z.B. Carnaubawachs, Candelilawachs).

Als Treibmittel für aus Aerosolbehältern versprühbare kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die üblichen bekannten leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Isobutan) geeignet, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

Natürlich weiß der Fachmann, daß es an sich nichttoxische Treibgase gibt, die grundsätzlich für die Verwirklichung der vorliegenden Erfindung in Form von Aerosolpräparaten geeignet wären, auf die aber dennoch wegen bedenklicher Wirkung auf die Umwelt oder sonstiger Begleitumstände verzichtet werden sollte, insbesondere Fluorkohlenwasserstoffe und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW).

Kosmetische Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können auch als Gele vorliegen, die neben einem wirksamen Gehalt am erfindungsgemäßen Wirkstoff und dafür üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, noch organische Verdickungsmittel, z.B. Gummiarabikum, Xanthangummi, Natriumalginat, Cellulose-Derivate, vorzugsweise Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder anorganische Verdickungsmittel, z. B. Aluminiumsilikate wie beispielsweise Bentonite, oder ein Gemisch aus Polyethylenglykol und Polyethylenglykolstearat oder -distearat, enthalten. Das Verdickungsmittel ist in dem Gel z.B. in einer Menge zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, enthalten.

Erfindungsgemäße Zubereitungen, die haarkosmetische Reinigungszubereitungen für das Haar bzw. die Kopfhaut darstellen, können in flüssiger oder fester Form vorliegen. Sie enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus, gegebenenfalls einen Elektrolyten und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann in einer Konzentration zwischen 1 und 94 Gew.-% in den Reinigungszubereitungen vorliegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, insbesondere aber zwischen 1 und 50 Gew.-%.

Insbesondere können erfindungsgemäße wäßrige kosmetische Reinigungsmittel oder für die wäßrige Reinigung bestimmte wasserarme oder wasserfreie Reinigungsmittelkonzentrate anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside enthalten, bei

spielsweise herkömmliche Seifen, z.B. Fettsäuresalze des Natriums, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkan- und Alkylbenzolsulfonate, Sulfoacetate, Sulfobetaine, Sarcosinate, Amidosulfobetaine, Sulfosuccinate, Sulfobernsteinsäurehalbester, Alkylethercarboxylate, Eiweiß-Fettsäure-Kondensate, Alkylbetaine und Amidobetaine, Fettsäurealkanolamide, Polyglycolether-Derivate enthalten.

Anionische Tenside werden vorzugsweise in Konzentrationen zwischen 5 Gew.-% und 20 Gew.-% eingesetzt. In Frage kommen z.B. Sodium Laureth Sulfate wie es unter der Bezeichnung *Texapon N 70* von der Gesellschaft Henkel angeboten wird oder Disodium Laureth Sulfosuccinate wie es unter der Bezeichnung *Rewopol SBFA 30* von der Gesellschaft Witco angeboten wird. Nichtionische Tenside werden vorzugsweise in Konzentrationen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% eingesetzt. Beispiele sind Decyl Glucoside wie es unter der Bezeichnung *Oramix NS 10* von der Gesellschaft Seppic angeboten wird oder Polysorbate 80 wie es unter der Bezeichnung *Tween 80* von der Gesellschaft ICI angeboten wird.

Amphotere Tenside werden vorzugsweise in Konzentrationen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% eingesetzt. Beispiele sind Cocamidopropyl Betaine wie es als *Tego Betain* von der Gesellschaft Goldschmidt angeboten wird oder Sodium Cocoamphoacetate wie es unter der Bezeichnung *Miranol Ultra* von der Gesellschaft Rhone Poulenc angeboten wird.

Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Weiterhin können in den haarkosmetischen Reinigungsmitteln Konditionierhilfsmittel enthalten sein, z.B. in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. Zu den bevorzugten Konditionierhilfsmitteln gehören polymere quaternäre Verbindungen (Quats). Polymere Quats werden vielfach in Shampoos z.B. mit einer Konzentration von 0,01 bis 2 Gew.-% eingesetzt. Dazu gehören Polyquaternium-10 wie es unter der Bezeichnung Polymer JR 400 von der Gesellschaft Amerchol angeboten wird oder Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride wie es mit der Bezeichnung Jaguar C 162 von der Gesellschaft Rhone-Poulenc angeboten wird.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Schaumstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, die eine farbende Wirkung haben, Verdickungsmittel ober-

flächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, rückfettende Agentien, Fette, Öle, Wachse, Alkohole, Polyole und deren toxikologisch verträglichen Ether und Ester, verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe, weitere Antioxidantien, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Konsistenzgeber, Bakterizide, Desodorantien, antimikrobielle Stoffe, Antistatika, UV-Absorber, Komplexierungs- und Sequestrierungsagentien, Perlglanzagentien, Polymere, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate, Pflanzenextrakte, Vitamine und/oder andere Wirkstoffe oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung. Auch Lösungsvermittler, z.B. zur Einarbeitung hydrophober Komponenten wie z.B. von Parfümzubereitungen können enthalten sein.

Die Gesamtmenge der Hilfsstoffe beträgt beispielsweise 0,001 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Der Wassergehalt der Zubereitungen beträgt beispielsweise 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Der pH-Wert der Zubereitungen kann in bekannter Weise durch Zugabe von Säuren oder Basen eingestellt werden, vorzugsweise durch Zugabe von Puffergemischen, z.B. auf Basis von Citronensäure/Citrat oder Phosphorsäure Phosphat-Puffergemischen. Vorzugsweise liegt der pH-Wert unter 10, z.B. im Bereich von 4-8, insbesondere im Bereich von 5 – 7.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen.

Alle Mengenangaben, Prozentangaben oder Teile beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen oder der jeweiligen Mischungen.

Beispiele**1. O/W-Cremes**

Beispiele	1	2	3	4	5
Glycerylstearatcitrat			2,00		2,00
Glycerylsterat selbstemulgierend	4,00	3,00			
PEG-40-Stearat	1,00				
Polyglyceryl-3-Methylglucose-Distearat				3,00	
Sorbitanstearat					2,00
Stearinsäure		1,00			
Stearylalkohol			5,00		
Cetylalkohol	3,00	2,00		3,00	
Cetylstearylalkohol					2,00
Caprylic-/Capric-Triglycerid	5,00	3,00	4,00	3,00	3,00
Octyldodecanol			2,00		2,00
Dicaprylylether		4,00		2,00	1,00
Paraffinum liquidum	5,00	2,00		3,00	
Titandioxid			1,00		
4-Methylbenzyliden Campher			1,00		
1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)- 1,3-propandion			0,50		
Dioic Acid	0,10	0,20	0,70	0,15	1,00
Tyrosin-Sulfat	0,30	0,30	0,50	0,10	1,00
Tocopherol	0,1				0,20
Biotin			0,05		
Ethylendiamintetraessigsäure Trinatrium	0,1		0,10	0,1	
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Polyacrylsäure	3,00	0,1		0,1	0,1
Natronlauge 45%	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Glycerin	5,00	3,00	4,00	3,00	3,00
Butylenglycol		3,00			
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

2. O/W-Cremes

Beispiele	6	7	8	9	10
Glycerylstearatcitrat		2,00	2,00		
Glycerylsterat selbstemulgierend	5,00				
Stearinsäure				2,50	3,50
Stearylalkohol	2,00				
Cetylalkohol				3,00	4,50
Cetylstearylalkohol		3,00	1,00		0,50
C12-15 Alkylbenzoat		2,00	3,00		
Caprylic-/Capric-Triglycerid	2,00				
Octyldodecanol	2,00	2,00		4,00	6,00
Dicaprylylether					
Paraffinum liquidum		4,00	2,00		
Cyclisches Dimethylpolysiloxan				0,50	2,00
Dimethicon Polydimethylsiloxan	2,00				
Titandioxid	2,00				
4-Methylbenzyliden Campher	1,00				1,00
1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)- 1,3-propanediol	0,50				0,50
Dioic Acid	0,30	0,10	1,00	0,50	0,10
Tyrosin-Sulfat	0,80	0,30	0,20	0,10	0,20
Tocopherol					0,05
Ethylendiamintetraessigsäure Trinatrium			0,20		0,20
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Xanthan Gummi			0,20		
Polyacrylsäure	0,15	0,1		0,05	0,05
Natronlauge 45%	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Glycerin	3,00		3,00	5,00	3,00
Butylenglycol		3,00			
Ethanol		3,00		3,00	
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.

Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
--------	--------	--------	--------	--------	--------

3. W/O-Emulsionen

	1	2	3	4	5
Cetyldimethiconcopolyol		2,50		4,00	
Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat	5,00				4,50
PEG-30-dipolyhydroxystearat			5,00		
2-Ethylhexyl Methoxyzinnamat		8,00		5,00	4,00
2,4-Bis-(4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl)-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazin	2,00	2,50		2,00	2,50
1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1,3-propandion			2,00	1,00	
Diethylhexyl Butamidotriazon	3,00	1,00			3,00
Ethylhexyl Triazon			3,00	4,00	
4-Methylbenzyliden Campher		2,00		4,00	2,00
Octocrylen	7,00	2,50	4,00		2,50
Diethylhexyl Butamidotriazon	1,00			2,00	
Phenylen-1,4-bis-(mononatrium, benzimidazol-5,7-disulfonsäure)	1,00	2,00	0,50		
Phenylbenzimidazol Sulfonsäure	0,50			3,00	2,00
Titandioxid		2,00	1,50		3,00
Zinkoxid	3,00	1,00	2,00	0,50	
Paraffinum liquidum			10,0		8,00
C12-15 Alkyl-Benzoat				9,00	
Dicaprylether	10,00				7,00
Butylen-Glycol-Dicaprylat/-Dicaprat			2,00	8,00	4,00
Dicaprylylcarbonat	5,00		6,00		
Dimethicon Polydimethylsiloxan		4,00	1,00	5,00	
Phenylmethylpolysiloxan	2,00	25,00			2,00
Shea Butter			3,00		
PVP, Hexadecencopolymer	0,50			0,50	1,00

Octoxyglycerin		0,30	1,00		0,50
Glycerin	3,00	7,50		7,50	2,50
Glycinsoja		1,00	1,50		
Magnesiumsulfat	1,00	0,50		0,50	
Magnesiumchlorid			1,00		0,70
Tocopherolacetat	0,50		0,25		1,00
Dioic Acid	0,10	0,20	0,50	0,90	1,00
Tyrosin-Sulfat	0,10	0,30	0,20	0,80	0,30
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Ethanol	3,00		1,50		1,00
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad.	ad.	ad.	ad.	ad.
	100	100	100	100	100

4. W/O Emulsionen

	6	7
Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat	4,00	5,00
PEG-30-dipolyhydroxystearat		
Lanolinalkohol	0,50	1,50
Isohexadecan	1,00	2,00
Myristyl-Myristat	0,50	1,50
Vaseline	1,00	2,00
1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)- 1,3-propandion	0,50	1,50
4-Methylbenzyliden Campher	1,00	3,00
Butylen-Glycol-Dicaprylat/-Dicaprat	4,00	5,00
Shea Butter		0,50
Butylenglycol		6,00
Octoxyglycerin		3,00
Glycerin	5,00	
Tocopherolacetat	0,50	1,00
Dioic Acid	0,10	0,70
Tyrosin-Sulfat	1,00	0,60

Trisodium EDTA	0,20	0,20
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.
Ethanol		3,00
Parfum	q.s.	q.s.
Wasser	ad. 100	ad. 100

5. Hydrodispersionen

	1	2	3	4	5
Polyoxyethylen(20)cetylstearylether	1,00			0,5	
Cetylalkohol			1,00		
Natriumpolyacrylat		0,20		0,30	
Acrylate /C10-30-Alkyl-Acrylat	0,50		0,40	0,10	0,10
Crosspolymer					
Xanthan Gummi		0,30	0,15		0,50
2-Ethylhexyl Methoxyzinnamat				5,00	8,00
2,4-Bis-(4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl)-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazin		1,50		2,00	2,50
1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1,3-propandion	1,00		2,00		
Diethylhexyl Butamidotriazon		2,00		2,00	1,00
Ethylhexyl Triazon	4,00		3,00	4,00	
4-Methylbenzyliden Campher	4,00	4,00			2,00
Octocrylen		4,00	4,00		2,50
Phenylen-1,4-bis-(mononatrium, benzimidazol-5,7-disulfonsäure	2- 1,00		0,50		2,00
Phenylbenzimidazol Sulfonsäure	0,50			3,00	
Titandioxid	0,50		2,00	3,00	1,00
Zinkoxid	0,50	1,00	3,00		2,00
C12-15 Alkyl Benzoat	2,00	2,50			
Dicaprylether		4,00			
Butylenglycol-Dicaprylat/-Dicaprat	4,00		2,00	6,00	
Dicaprylylcarbonat		2,00	6,00		
Dimethicon Polydimethylsiloxan		0,50	1,00		

Phenylmethylpolysiloxan	2,00			0,50	2,00
Shea Butter		2,00			
PVP Hexadecencopolymer	0,50			0,50	1,00
Octoxyglycerin			1,00		0,50
Glycerin	3,00	7,50		7,50	2,50
Glycinsoja			1,50		
Tocopherolacetat	0,50		0,25		1,00
Dioic Acid	0,3	0,10	0,50	1,00	0,20
Tyrosin-Sulfat	0,10	0,30	1,00	0,70	0,50
Konservierungsmittel	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Ethanol	3,00	2,00	1,50		1,00
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad. 100	ad. 100	ad. 100	ad. 100	ad. 100

6. Gelcreme:

Acrylat /C10-30 Alkylacrylat Crosspolymer	0,40
Polyacrylsäure	0,20
Xanthan Gummi	0,10
Cetearylalkohol	3,00
C12-15 Alkylbenzoat	4,00
Caprylic/Capric Triglycerid	3,00
Cyclisches Dimethylpolysiloxan	5,00
Dimeticon Polydimethylsiloxan	1,00
Dioic Acid	1,00
Tyrosin-Sulfat	0,50
Glycerin	3,00
Natriumhydroxid	q.s.
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser	ad 100,0
pH-Wert eingestellt auf 6.0	

7. W/O-Creme

Polyglyceryl-3-Diisostearate	3,50
Glycerin	3,00
Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearate	3,50
Dioic Acid	0,70
Tyrosin-Sulfat	0,70
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser	ad 100,0
Magnesiumsulfat	0,6
Isopropylstearat	2,0
Caprylylether	8,0
Cetearylisononanoat	6,0

8. Conditioner-Shampoo mit Perlglanz

	1	2	3
Polyquaternium-10	0,5	0,5	0,5
Natriumlaurethsulfat	9,0	9,0	9,0
Cocoamidopropylbetain	2,5	2,5	2,5
Perlglanzmittel	2,0	2,0	2,0
Tyrosin-Sulfat	0,05	0,1	0,01
Dioic acid	0,02	0,05	0,01
Dinatrium EDTA	0,1	0,2	0,15
Konvierungsmittel, Parfum, Verdicker, pH-Einstellung und Lösungsvermittler	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser, VES (vollentsalzt)	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0

Der pH-Wert wird auf 6 eingestellt.

9. klares Conditioner-Shampoo

	1	2	3
Polyquaternium-10	0,5	0,5	0,5
Natriumlaurethsulfat	9,0	9,0	9,0
Cocoamidopropylbetain	2,5	2,5	2,5
Tyrosin-Sulfat	0,01	0,08	0,05
Dioic acid	0,04	0,10	0,07
Iminodibernsteinsäure, Na-Salz	0,2	0,3	0,8
Konvervierungsmittel, Parfüm, Verdicker, pH-Einstellung und Lösungsvermittler	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser, VES (vollentsalzt)	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0

Der pH-Wert wird auf 6 eingestellt.

10. klares Light-Shampoo mit Volumeneffekt

	1	2	3
Natriumlaurethsulfat	10,0	10,0	10,0
Cocoamidopropylbetain	2,5	2,5	2,5
Tyrosin-Sulfat	0,3	0,4	0,6
Dioic acid	0,05	0,1	0,01
Dinatrium EDTA	0,2	0,15	0,7
Konervierungsmittel, Parfüm, Verdicker, pH-Einstellung und Lösungsvermittler	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser, VES (vollentsalzt)	ad 100,0	ad 100,0	ad 100,0

Der pH-Wert wird auf 5,5
eingestellt.

Patentansprüche

1. Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen enthaltend Wirkstoffkombinationen gewählt aus der Gruppe 3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure oder 3-[3-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) oder entsprechender Sulfonsäureester oder Phosphatester oder ihrer Derivate sowie pflanzliche und/oder tierische Extrakte diese Stoffe enthaltend in Kombination mit 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure.
2. Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß L-3-[4-Hydroxy-phenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure oder L-3-[3-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) oder entsprechende Sulfonsäureester oder Phosphatester oder ihre Derivate pflanzliche und/oder tierische Extrakte diese Stoffe enthaltend und 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure in einem wirksamen Gehalt in den Zubereitungen vorliegen.
3. Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß L-3-[4-Hydroxy-phenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) oder entsprechende Sulfonsäureester oder Phosphatester oder ihre Derivate sowie pflanzliche und/oder tierische Extrakte, die L-3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) enthalten, verwendet wird.
4. Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Hydroxyphenylsulfatester-2-Aminopropionsäure oder entsprechender Sulfonsäureester oder Phosphatester oder ihre Derivate in kosmetischen oder topischen dermatologischen Zubereitungen 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen beträgt und 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure in einer Gesamtkonzentration 0,001 - 10 Gew.-%, bevorzugt 0,005 - 8 Gew.-%, insbesondere 0,05 - 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, vorliegen.

5. Verwendung von kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1-4 gegen unerwünschte Pigmentierung der Haut und/oder zur Behandlung von Pigmentierungsstörungen.
6. Verwendung von kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1-4 gegen unerwünschte Pigmentierung der Haare und/oder zur Aufhellung der Haare.

Zusammenfassung:

Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen enthaltend Wirkstoffkombinationen gewählt aus der Gruppe 3-[4-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure oder 3-[3-Hydroxyphenylsulfatester]-2-Aminopropionsäure (Tyrosin O-Sulfatester) oder entsprechender Sulfonsäureester oder Phosphatester oder ihrer Derivate sowie ihrer pflanzlichen und tierischen Extrakte in Kombination mit 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.